

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Title of the Prior Art

Japanese Published Patent Application No. Hei.4-132949

Date of Publication: May 7, 1992

Concise Statement of Relevancy

Translation of page 2, a lower right column, lines 14-17

Concavo-convexes are formed on a surface of the substrate, and a thin film of the electrode main body is formed at a constant thickness thereon, whereby the same concavo-convexes as the surface of the substrate are preferably also formed on the surface of the electrode.

Translation of page 4, a lower left column, lines 18-20

Both of a measurement electrode 2 and a counter electrode 3 have electrode main bodies 20 and 30 which are formed in patterns by performing sputter deposition of platinum, silver or the like.

Translation of page 4, a lower right column, lines 5-9

A concave and convex structure 10 of the substrate 1 is formed by a processing means such as anisotropic etching of silicon, and the electrode main body 20 having a thin uniform thickness is formed thereon to the extent that it does not fill in the concavo-convex of the concave and convex structure.

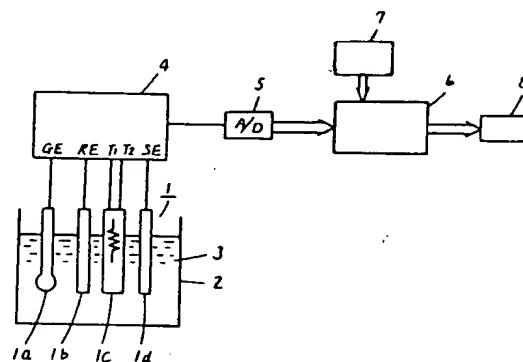
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**(54) PH METER WITH LIFE-PREDICTION DISPLAY**

(11) 4-132948 (A) (43) 7.5.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-255524 (22) 26.9.1990  
 (71) YOKOGAWA ELECTRIC CORP (72) TERUYOSHI MINAKI(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> G01N27/26, G01N27/36, G01N27/416

**PURPOSE:** To enable reliability and working efficiency to be improved by taking in data needed when correcting a sensor standard liquid along with lapse time from the time when the sensor starts to be used and by predicting the life of the sensor according to the change in the super power and response time.

**CONSTITUTION:** Data regarding super power (span, asymmetric potential) and response time when correcting a sensor standard liquid, data of lapse time for each correction of standard liquid from the time when the sensor starts to be used, and impedance of the comparison electrode  $1_b$  are measured continuously or intermittently, data for a certain amount of time from the time when a sensor starts to be used is stored in an arithmetic processing device 6 and a range of a normal value is set for a super power, a response time, and an impedance of a comparison electrode  $1_b$  by an external input setting means 7. Then, a device 6 meters time when a specified normal value range is exceeded based on time lapse of each data from the time when the sensor starts to be used by using each input value and memory data and then displays a prediction life on a display 8.



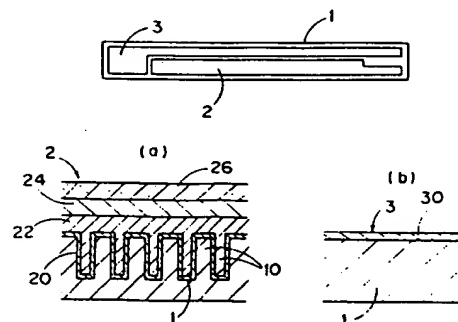
4: PH meter preamplifier

**(54) ENZYME IMMOBILIZATION ELECTRODE**

(11) 4-132949 (A) (43) 7.5.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-256164 (22) 25.9.1990  
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD (72) TERUYUKI OMOCHI(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> G01N27/327

**PURPOSE:** To enable detection sensitivity and response to be improved by forming a fine recessed and projecting structure to be formed on a surface of an electrode main body of an enzyme immobilization electrode.

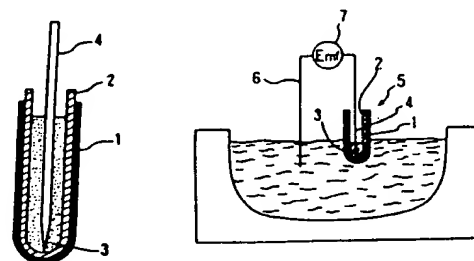
**CONSTITUTION:** A measurement electrode 2 consisting of an enzyme immobilization electrode and an opposite electrode 3 which does not fix enzyme are provided in a specific pattern on a substrate 1 which consists of silicon etc. The electrodes 2 and 3 have electrode main bodies 20 and 30 which are formed by performing sputter deposition of platinum, silver etc. on a surface of the substrate 1. However, the main body 30 is formed on a smooth surface of the substrate 1, but the main body 20 is formed thinly on a surface of a fine recessed and projecting structure 10 which is formed by anisotropic etching etc. of silicon on the substrate 1 to a uniform thickness so that the recessed and projecting parts are not buried and the recessed and projecting structure are formed also on a surface of the main body 20. Further, a ground film 22 which is formed on the main body 20 buries the recessed and projecting parts for enabling the surface to be flat and also enabling an interference eliminating film 24 and an enzyme immobilization film 26 which are formed on the film 22 to be formed flatly, thus allowing the surface of the film 26 to be smooth. Therefore, detection current can be increased and detection sensitivity and response can be improved drastically.

**(54) PROBE FOR MEASURING ACTIVITY OF SOLUTE ELEMENT WITHIN FUSED METAL USING MIXED SUB-ELECTRODE**

(11) 4-132950 (A) (43) 7.5.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-254133 (22) 26.9.1990  
 (71) NKK CORP(2) (72) MINORU SASABE(6)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> G01N27/411

**PURPOSE:** To enable activity of a solute element to be measured by coating an outer periphery of a solid electrolyte with a compound other than an oxide of the solute element to be measured and a sub-electrode consisting of a mixed object of an oxide of an element other than the solute element forming it.

**CONSTITUTION:** A standard electrode 5 of a probe consists of a solid electrolyte 2, a standard pole substance 3, a standard pole lead 4, and a mixed sub-electrode 1 which is formed as a coated layer on an entire surface of the electrolyte 2. A solute element to be measured is set to Y, an element for forming a compound with Y is set to M, a compound of those is set to  $MY_x$ , an oxide of M is set to  $MO_z$  (subscripts x and z indicate Y and M and a chemical stoichiometric ratio of oxygen for M) and then a layer to be coated is formed by an electrode 1 which consists of a mixture of a compound  $MY_x$  other than an oxide containing an element Y to be measured and an oxide  $MO_z$  of the element M other than the element Y which constitutes this compound  $MY_x$ . Then, a probe is dipped into a melted metal and oxygen divided pressure related to balanced reaction of the element Y and the electrode 1 is measured and activity of the original element Y are obtained.







## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 04132949 A

(43) Date of publication of application: 07 . 05 . 92

(51) Int. Cl. G01N 27/327

(21) Application number: 02256164

(22) Date of filing: 25 . 09 . 90

(71) Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

(72) Inventor: OMOCHI TERUYUKI  
MIYAWAKI AKINOBU

## (54) ENZYME IMMOBILIZATION ELECTRODE

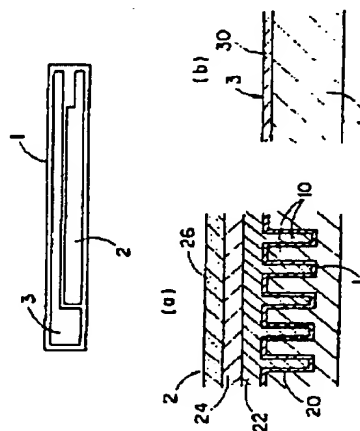
## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To enable detection sensitivity and response to be improved by forming a fine recessed and projecting structure to be formed on a surface of an electrode main body of an enzyme immobilization electrode.

**CONSTITUTION:** A measurement electrode 2 consisting of an enzyme immobilization electrode and an opposite electrode 3 which does not fix enzyme are provided in a specific pattern on a substrate 1 which consists of silicon etc. The electrodes 2 and 3 have electrode main bodies 20 and 30 which are formed by performing sputter deposition of platinum, silver etc. on a surface of the substrate 1. However, the main body 30 is formed on a smooth surface of the substrate 1, but the main body 20 is formed thinly on a surface of a fine recessed and projecting structure 10 which is formed by anisotropic etching etc. of silicon on the substrate 1 to a uniform thickness so that the recessed and projecting parts are not buried and the recessed and projecting structure are formed also on a surface of the main body 20. Further, a ground film 22 which is formed on the main body 20 buries the recessed and projecting parts for enabling the surface to be flat and also enabling an interference eliminating film 24 and an enzyme immobilization film 26 which are formed on the film 22 to be formed flatly,

thus allowing the surface of the film 26 to be smooth. Therefore, detection current can be increased and detection sensitivity and response can be improved drastically.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&amp;Japio



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



⑫ 公開特許公報(A) 平4-132949

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)5月7日

G 01 N 27/327

7235-2J

G 01 N 27/30

3 5 3 B

7235-2J

3 5 3 F

7235-2J

3 5 3 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 酵素固定化電極

⑯ 特 願 平2-256164

⑰ 出 願 平2(1990)9月25日

⑱ 発 明 者 尾 持 輝 行 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 宮 脇 明 直 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内  
 ⑳ 出 願 人 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 松本 武彦

明 細 書

1. 発明の名称

酵素固定化電極

2. 特許請求の範囲

1 電極本体の表面に酵素を固定してなる酵素固定化電極において、電極本体の表面が微細な凹凸構造を有することを特徴とする酵素固定化電極。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、グルコースその他の基質検出用のセンサ等として利用され、酵素を固定化してなる電極、すなわち酵素固定化電極に関するものである。

(従来の技術)

従来、酵素固定化電極の製造方法として、ゼラチン、および、架橋剤となるグルタルアルデヒドを含む酵素溶液を白金電極に塗布して、電極本体の表面上で製膜を行うとともに、酵素を共有結合的に固定化して、電極本体表面に酵素固定化膜を

形成する方法がある。ここで用いられる白金電極は、表面が平滑な白金板、あるいは、表面が平滑なセラミック等の基板にスパッタ蒸着で白金薄膜を形成したもの等が用いられている。

なお、酵素固定化電極を用いて、各種の検出や測定を行うには、酵素を固定化した酵素固定化電極すなわち測定極と、酵素を固定化させない対極とを組み合わせ、両電極間の電位差や電流を測定して、電気的な信号の形で検出情報が得られるようにした酵素固定化電極装置が用いられる。

ここで、ゼラチンは、酵素固定化膜のマトリックス成分となるものであって、希薄な酵素溶液と、架橋剤としてのグルタルアルデヒドだけでは、架橋反応により得られる酵素固定化膜の強度が弱いので、膜強度を高めるために用いられる。例えば、酵素としてグルコースオキシダーゼを用いる固定化膜の場合、酵素に対して5～10倍程度のゼラチンを加えて、グルタルアルデヒドで架橋させて製膜するようにしている。

このような酵素固定化電極を用いる際には、試

料溶液中に含まれる被測定物質以外の多種多様な成分による妨害で、酵素を固定化した測定極による測定物質の検出が妨害されないようにしておく必要がある。そのため、測定極の電極本体表面と酵素固定化膜の間、あるいは、酵素固定化膜の表面等に、妨害物質の通過を防いだり除去する作用のある妨害物質除去膜（以下、「妨害除去膜」と呼ぶ）を形成しておく、妨害不感型酵素固定化電極が提案されている。

例えば、実開昭62-88953号公報には、酵素固定化膜の上に電解重合膜を形成し、この電解重合膜を妨害除去膜として利用する方法が図示されている。

また、本願発明者らも、電極本体と酵素固定化膜の間に妨害除去膜を介在させる酵素固定化電極を開発し、特願平1-164797号、特願平1-127361号等で特許出願している。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところが、上記のような妨害不感型酵素固定化電極は、その被検物質検出部分が、妨害除去膜、

酵素固定化膜等からなる多層構造になっているため、電極反応に関与する化学物質が有効に使われず、検出感度あるいは応答性が良くないという問題があった。

例えば、グルコースオキシダーゼ固定化電極の場合、被検液中にぶどう糖が存在すると、グルコースオキシダーゼの作用でグルコン酸と過酸化水素が発生し、この過酸化水素が電気化学的に酸化され、そのときに流れる電流を検出してグルコースの存在を検知する。ところが、酵素固定化膜や妨害除去膜が分厚いと、過酸化水素の電極本体への到達が遅れたり、到達出来なかったりすることになり、その結果、電極反応の進行の遅れや検出電流値の低下を招き、十分な検出性能が得られないのである。

そこで、この発明の課題は、前記したような酵素固定化電極において、応答性が良好で検出感度の高い酵素固定化電極を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記課題を解決する、この発明にかかる酵素固

定化電極は、電極本体の表面に酵素を固定してなる酵素固定化電極において、電極本体の表面が微細な凹凸構造を有する。

酵素固定化電極の基本的な構造は通常の酵素固定化電極と同様であり、基板の表面等に測定極となる電極本体を備え、電極本体の表面に、酵素を固定化してなる酵素固定化膜を有している。電極本体が板状や棒状であれば基板が無くてもよい。酵素固定化電極装置は、上記のような測定極に隣接して、酵素を固定化していない電極本体からなる対極を備えており、測定極と対極が外部の測定回路に接続されていて、検出情報を電気的な信号として取り出せるようになっている。

具体的には、まず、基板としては、セラミック、合成樹脂、ガラスその他、通常の各種電子素子の基板材料と同様のものが用いられる。電極本体の材料としては、白金、銀その他、通常の酵素固定化電極装置における電極材料が用いられる。

この発明では、上記のような電極本体の表面が平滑でなく、微細な凹凸構造を有している。凹凸

構造とは、一定方向に沿って凹凸が交互に並ぶもの、縦横両方向に凹凸が交互に配置されたもの等があり、個々の凹部または凸部の形状も自由に設定できる。例えば、平坦な表面に円形穴や角形穴等の凹部が多数配設された構造や、平坦な表面に円柱や角柱状の凸部が多数配設された構造等がある。凹凸は、電極本体の全面に形成しておくのが好ましいが、外部回路への接続部分等、必要のない箇所であれば、一部に凹凸のない部分があってもよい。

なお、電極本体の表面に微細な凹凸構造を形成するには、平坦な基板の上に形成された電極本体の表面のみに凹凸を形成してもよいが、通常は、基板の表面に凹凸を形成しておき、その上に一定の厚みで電極本体を薄膜形成することによって、基板の表面と同じ凹凸が電極表面にも形成されるようにしたものが好ましい。

基板に微細な凹凸構造を形成するには、通常の半導体プロセスにおける微細加工技術を利用すればよい。具体的には、シリコンに対する異方性エ

ッティング技術を適用することができる。こうようにして形成された基板の凹凸構造の上に、電極材料をスパッタ蒸着すれば、基板の凹凸構造に対応する凹凸を有する電極本体が形成できる。

電極本体に凹凸構造を形成する方法としては、上記のように基板に凹凸を形成しておく方法のほか、電極本体を白金板等の金属板その他の比較的厚みのある材料で構成し、この金属材料の表面を物理的加工で削り取ったり、選択エッチングを行ったりして凹凸を形成することもできる。

凹凸構造の、凹凸の間隔や高さ等の寸法は自由に設定できる。具体的には、凹凸の間隔が狭くて密であるとともに凸部の高さが高いほど、電極本体の実質的な表面積が増えるので、応答性あるいは検出感度が向上するが、加工条件や生産性等も考慮して設定すればよい。特に、凹凸の間隔が数10～数100 $\mu$ m程度の微細なものであれば、電極本体の表面に形成する酵素固定化膜や妨害除去膜等との密着性が良好になる。また、電極本体の凹凸構造の上に酵素固定化膜その他の膜を形成し

たときに、酵素固定化膜の表面には凹凸が残らず平滑になる程度に、凹凸構造の寸法を設定しておくのが好ましい。但し、これは、酵素固定化膜等の膜厚の設定によっても条件が変わってくるが、通常の条件では、溶液塗布等の手段で酵素固定化膜等の各構成膜を形成すれば、前記電極本体の微細な凹凸構造を溶液で埋めて、表面を平滑にすることは容易である。

酵素固定化膜の材料や作製方法は、通常の酵素固定化膜と同様でよい。例えば、グルコースオキシダーゼ等の酵素とゼラチンや架橋剤等を含む酵素溶液を、電極本体の表面に塗布して、架橋反応を行わせることによって、ゼラチンをマトリックス成分とする膜を形成させると同時に、形成された膜に前記酵素を固定化させることができる。酵素の種類、ゼラチンや架橋剤等の添加剤の組み合わせは、上記以外にも自由に変更できる。例えば、ゼラチン以外のマトリックス成分を用いてもよい。架橋剤としては、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド類の他、ホルムアルデヒドやビスマレ

インイミド類、ジハロゲン化アリール類、ジイソシアナート類等、通常の製膜に用いられている各種架橋剤の中から適当なものを選択して使用することができる。

酵素固定化膜としては、電極本体の表面に直接形成された場合には、底面は電極本体の凹凸構造に沿って凹凸が出来てもよいが、測定使用時に試料溶液と接触する表面については、平滑になるように形成しておくのが好ましい。

測定極の電極本体と酵素固定化膜の間には、必要に応じて、妨害除去膜や下地膜を形成しておくことができる。

妨害除去膜は、測定極と酵素固定化膜の間に介在して、妨害物質が測定極における検出を妨害するのを防ぐために用いる。具体的には、アルブミン等のタンパク質を含む水溶性高分子、例えば、ポリアリルアミン水溶液にグルタルアルデヒド等の架橋剤を添加したものを、電極本体の表面に塗布し、架橋反応を行わせて膜を形成させればよい。膜形成のためのマトリックス成分となるアルブ

ミンに代えて、前記ゼラチン等を使用することもできる。架橋剤としても、前記した酵素固定化膜の場合と同様のものを用いることができる。

下地膜は、上記妨害除去膜と測定極の電極本体との間に介在して、妨害除去膜と電極本体との密着性等を改善するために用いる。例えば、ゼラチン等の高分子水溶液に、グルタルアルデヒド等の架橋剤を添加して、電極本体の表面に塗布し、架橋反応を行わせて膜を形成させればよい。下地膜の材料および作製方法も、通常の酵素固定化電極の場合と同様でよい。例えば、架橋剤は、前記した酵素固定化膜の場合と同様のものに変更することもできる。

この発明においては、上記下地膜および妨害除去膜については、なくても構わない。また、酵素固定化膜の表面に、前記妨害除去膜や適宜保護膜等を形成する場合もある。

酵素固定化電極装置において、対極の材料や作製方法および具体的形状については、通常の酵素固定化電極装置の場合と同じでよく、前記した測

定極の電極本体と同様の材料および作製方法からなるものが用いられる。対極の表面に、妨害除去膜や下地膜を形成しておくこともできる。

#### 〔作用〕

酵素固定化電極を構成する電極本体の表面に、微細な凹凸構造を有していれば、電極本体の平面的な面積は同じでも、測定極としての電極反応に関与する電極の表面積を実質的に増大させることができる。その結果、得られる出力すなわち検出感度は、凹凸構造を有しない従来の電極に比べて、格段に向上することになる。

すなわち、酵素反応の結果生じた電極反応に関与する物質が測定極の電極表面に到達したときに、電流が流れる電極界面と溶液の界面部分が大幅に増加する。その結果、酵素固定化膜で生成された前記反応物質が、電極表面と接触する機会が増大し、反応物質が電極反応に有効に使われることになり、大きな検出電流が流れて検出感度が向上することになるのである。また、反応物質が電極表面で迅速に反応を起こして電流が流れるので、

応答性も良好になる。

検出感度が向上する割合は、具体的な電極の凹凸構造によっても異なるが、凹凸のない従来の電極構造に比べて、数10倍の感度向上も可能である。

つぎに、電極本体の表面に、酵素固定化膜あるいは妨害除去膜等の膜を形成するときに、膜を形成する溶液が電極本体の微細な凹凸に入り込んだ状態で膜形成されるので、電極本体とその上に形成される膜との密着性が向上する。その結果、前記した反応物質の電極表面への到達が良好に行われるようになるだけでなく、酵素固定化電極全体の機械的強度や耐久性が向上することになる。

なお、電極本体の凹凸構造を、下地膜や妨害除去膜あるいは酵素固定化膜で埋めてしまい、酵素固定化電極の最上面に露出する表面には凹凸が出来ずに平滑になるようにしておけば、酵素固定化電極を測定に使用した後、試料溶液の除去が容易に行われる。これは、酵素固定化電極の表面に凹凸があると、この凹凸に試料溶液が入り込んだま

まで残ってしまうが、表面が平滑であれば、このような問題は生じないからである。

酵素固定化膜等の形成を膜作製溶液の塗布により行えば、電極本体の凹凸構造内部まで膜作製溶液が入り込み、しかも、膜が形成されるときには表面張力等で膜表面が平滑になるので、前記のような作用が簡単に発揮できる。

#### 〔実施例〕

ついで、この発明の実施例について、図面を参照しながら以下に説明する。

第1図および第2図(a)(b)は、酵素固定化電極装置の概略構造を示している。

第1図に示すように、シリコン等からなる基板1の上に、酵素固定化電極からなる測定極2と、酵素を固定していない対極3が、所定のパターンで設けられている。

第2図(a)(b)に示すように、測定極2および対極3は、何れも、基板1の表面に白金や銀等をスパッタ蒸着してパターン形成された電極本体20および30を有する。但し、対極3の電極本体30

は、基板1の平滑な表面に形成されているが、測定極2の電極本体20は、基板1に形成された微細な凹凸構造10の表面に沿って設けられており、電極本体20の表面にも微細な凹凸構造が構成されている。基板1の凹凸構造10は、シリコンの異方性エッチング等の加工手段で形成され、その上に凹凸構造10の凹凸を埋めてしまわない程度の薄く一様な厚みの電極本体20が形成されている。

測定極2の電極本体20の上には、下地膜22、妨害除去膜24、酵素固定化膜26が、順次形成されている。下地膜22は、電極本体20の凹凸構造に入り込んで埋めているとともに、下地膜22の表面は平坦になっている。下地膜22の上に形成される妨害除去膜24および酵素固定化膜26も平坦であり、酵素固定化膜26の表面は平滑になっている。

上記のような構造を有する酵素固定化電極を作製し、その性能を測定した結果について説明する。

まず、第1図および第2図(a)(b)に示す酵素固定化電極装置を作製した。

異方性エッチングで基板1の表面に微細な凹凸構造10を形成した後、基板1の上に、測定極2には白金からなる電極本体20を、対極3には銀からなる電極本体30を形成した。測定極2の電極本体20の表面には、下地膜作製液、妨害除去膜作製液、酵素固定化膜作製液を順次用い、それぞれ0.5  $\mu$ mずつ塗布して架橋反応を行わせて各構成膜22、24、26を製膜した。塗布部分の大きさ、すなわち平面的な見掛けの面積は1  $\times$  1  $\text{cm}^2$ であった。また、各作製液の組成は、第1表に示すとおりであった。

第1表

	下地膜	妨害除去膜	酵素固定化膜
ゼラチン	0.67	—	0.67
アルブミン	—	5.0	—
ポリアリルアミン	—	0.5	—
コラーゲン	—	0.08	—
グルタルアルデヒド	0.17	1.67	1.67
グルコースオキシダーゼ	—	—	1.33

単位は重量%

なお、実施例1～3として、電極本体20の表面に形成された凹凸の寸法が異なるものを作製するとともに、比較例として、第3図に示すように、電極本体20に凹凸構造を有していない酵素固定化電極装置を作製した。

#### — 酵素固定化電極装置の性能比較 —

上記実施例1～3および比較例の各酵素固定化電極装置について、同じ測定条件における検出電流値すなわち検出感度を測定して比較した。

感度の測定は、酵素固定化電極装置を、ポラログラフィックアナライザ等の測定装置に接続し、電圧0.6V（測定極2と対極3の電位差）を印加し、2.0  $\mu$ Mの試料溶液に対して測定を行った。試料溶液には、150 mg/dlのグルコース標準液を用いた。第2表に測定結果を示している。

第2表

	凸部の高さ $\mu\text{m}$	凹凸の幅 $\mu\text{m}$	電流値 $\mu\text{A}$
実施例1	50	3	465
実施例2	50	20	90
実施例3	100	20	165
比較例	—	—	15

以上の結果をみれば、実施例1～3は比較例に比べて、はるかに大きな電流値すなわち検出感度を得られており、電極本体20の表面に微細な凹凸構造を設けておくことの効果が実証された。また、実施例1と実施例2を比べると、凹凸の幅を狭くすることによって検出感度が向上することが判り、実施例2と実施例3を比べると、凸部の高

さを高くすることによって検出感度が向上することが判る。

なお、実施例1～3および比較例において、下地膜22を設けないものを作製して、電極本体20と妨害除去膜24の密着性を試験したところ、この発明の実施例の場合は比較例の場合に比べて、はるかに密着性が向上していた。したがって、この発明では、下地膜22を省いても、妨害除去膜24と電極本体20の密着性が低下しないことが判った。

#### （発明の効果）

以上に述べた、この発明にかかる酵素固定化電極によれば、電極本体の表面に微細な凹凸構造を有することによって、検出電流を増大させ、検出感度や応答性を格段に向上させることができる。しかも、酵素固定化電極もしくは酵素固定膜自体の平面的な面積を全く増やすことなく、前記のような性能向上が図れるので、酵素固定化電極の小型化、高性能化に大きく貢献できることになる。

また、電極本体の凹凸構造と、その上に形成さ

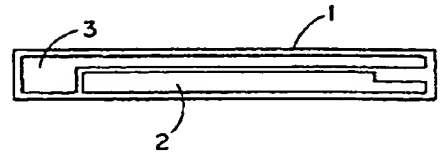
れる構成膜が互いに噛み合った状態になるので、電極本体と上記構成膜との密着性が高まり、より性能が向上するとともに、使用時の機械的強度や耐久性も向上する。

#### 4. 図面の簡単な説明

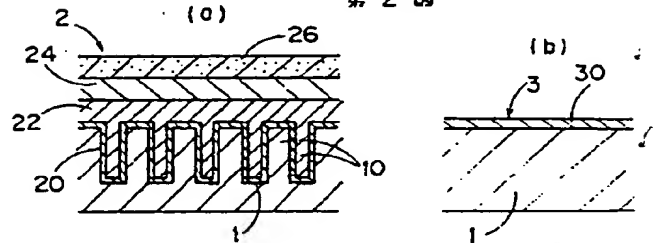
第1図はこの発明にかかる酵素固定化電極の実施例を示す概略平面図、第2図(a)(b)は要部の拡大断面を示し、第2図(a)は測定極部分の断面図、第3図は対極部分の断面図、第3図は比較例の測定極部分の断面図である。

1…基板 2…測定極（酵素固定化電極） 20…電極本体 26…酵素固定化膜 3…対極

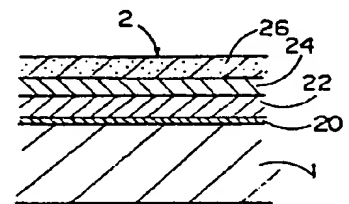
第1図



第2図



第3図



代理人 弁理士 松本武彦

#### 手続補正書 (自発)

平成 3年 1月24日

特許庁長官 殿

#### 1. 事件の表示

特願平 2-256164号

#### 2. 発明の名称

酵素固定化電極

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府門真市大字門真1048番地

名 称 (583) 松下電工株式会社

代表者 代表取締役 三好俊夫

#### 4. 代理人

住 所 〒545 大阪市阿倍野区殿前1丁目25番8号

電 話 (06) 622-8218

氏 名 (7348) 弁理士 松本武彦

#### 5. 補正により増加する項数 な し

#### 6. 補正の対象

明細書

#### 7. 補正の内容

① 明細書第3頁第10行に「実開昭62-88953号」とあるを、「特開昭62-88953号」と訂正する。

